

KCl 結 晶 中 の 乱 れ の X 線 測 定

中 峠 哲 朗^{*}・北 川 茂^{*}・太 田 泰 雄^{**}

X-ray measurement of Imperfectness in KCl Crystal

Tetsuro NAKATAO, Shigeru KITAGAWA, Yasuo OHTA

(Received Apr. 15, 1972)

When melted KCl is cooled rapidly in the crucible, fragments of KCl single crystal of various geometries are obtained. When a fragment is cleavaged, many step lines appear at the grain boundary on the surface. In this paper, the imperfectness of the crystal near the step lines were estimated by transmission X-ray diffraction and followings are obtained.

(1) Each Laue spots are divided into a few sub-spots, so that the crystal is composed with several crystallites.

(2) From the measurement of broadening of subspot, it is confirmed that the perfect crystal grows in the direction of easy growth, and that both of the distorted and perfect crystallites coexist at the neighbor of the step line, so that complex growth near the step line can be studied by X-ray method.

1 序 論

熔融 KCl をるつぼ内でやや早く冷却して得られる単結晶は、その結晶内に多くの熱歪や欠陥を含む。この結晶片を強制へき開すると、へき開面には階段状をした線 (Step 線と呼ぶ) が観察され、結晶成長の様子を調べた結果、この Step 線は結晶成長時の結晶の Subgrain の境界であることが知れている¹⁾。

今回は透過 X 線回折法を用いて、この Step 線付近の結晶構造を調べた。その結果 Step 線上の結晶の特徴、結晶成長方向と結晶性の関係等が認められたので報告する。

2 Step 線付近の X 線の構造

2・1 試 料

試料は一級 KCl 粉末に不純物として PbCl_2 を 0.01g % 混入し、直径 4 cm のるつぼ中で溶融後、4 時間で室

温まで冷却して得られた単結晶のうち、るつぼ中央付近で得られたものを試料として使用した。Fig. 1 は試料の顕微鏡写真であり、縦方向にみられる数本の線が Step 線である。この Step 線で区切られた各 Subgrain を Fig. 1 の左から P_1 , P_2 , P_3 , P_4 とする。結晶成長時における Step 線の生成状況の研究²⁾ から、各 Subgrain の結晶成長面は、次のように考えられる。

P_1 : (100) 面

P_2 : (100) 面 (ただし、隣に (120) 面の Step 線がある。)

P_3 : (120) 面 (ただし、成長面が (100) 面から、(120) 面に移行直後)

P_4 : (120) 面

KCl 結晶は $\langle 100 \rangle$ 方向が easy growth な方向であるから、結晶性の良否は P_1 , P_2 の両者が P_3 , P_4 の両者に較べて、やや良い結晶状態であると推定され

る。

2・2 X線写真の概要

X線発生源は Cu の対陰極に 40kV で 1mA の電流を通じて使用した。スリットは 0.5mmφ, 試料から透過ラウエカメラまでを 25mm とした。試料の (001) 面に入射させ、照射時間は60分とした。

Fig. 1 の試料中に 1～7 と記した各点で得られた透過ラウエ写真をそれぞれ写真 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 とする。これらの写真において各結晶面に対応するそれぞれの斑点はかなり大きな拡がりを持つと共に、写真1を除く他のものは幾つかの sub-spot に分割されて現われた。その一例を Fig. 2 に示す。今分割されたいくつかの sub-spot を比較すると、そのうちの1つが特に強く現われ、これは結晶の主要部に対

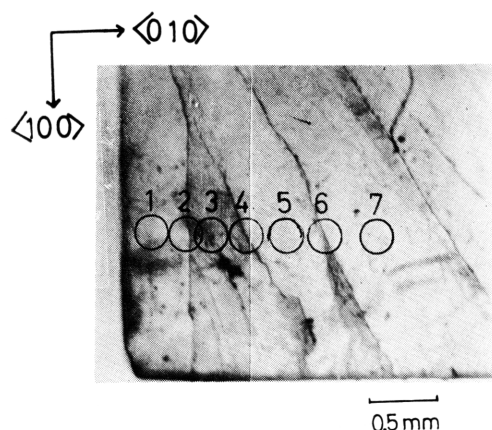


Fig. 1 Microscopic photograph of the specimen



Fig. 2 Laué spots

応すると思われるので、その sub-spot を S_{bright} (S_b)と名づける。また、その他に薄く現われた幾つかの sub-spot はそれぞれが結晶中に局部的に存在するいくつかの微結晶に対応すると思われるが、今回は簡単のためにそれら全体をまとめて1つに考え S_{dark} (S_d)と記す。

3 (031) spot の特徴

Laue 写真全体の構成はかなり複雑な様子を示すので、まず、(031) spot のみについて議論する事とし、副次的に (301) spot を扱う。それらの sub-spot の半径方向の拡がり (回折角度で表わし、 ϵ_a と書く) を調べた結果を Fig. 3 に示す。ここで扱った spot のぼけは結晶の内部歪によるものと思われるから、それについてもっと詳しく検討する。

3・1 Subgrain 部の暗い sub-spot と歪

いま Fig. 3 において、写真1, 3, 5, 7, すなわち P_1, P_2, P_3, P_4 の中心部の S_b sub-spot のみをえらんで Fig. 4 に示すと、sub-spot の半径方向の拡がりは

$$P_1 \angle P_2 \angle P_4 \angle P_3$$

の順になっている。

(i) 従って 2・1 に推論したように、(100) 面に平行な結晶成長面を持つ P_1, P_2 は (120) 面に平行な成長面を持つ P_3, P_4 よりも内部歪が小さい。

(ii) P_1 に比して P_2 が、また P_4 に比して P_3 の歪が大きいことにより、(100) 面成長時には (120) 面成長の影響で歪が大きくなり、(120) 面成長結晶の中では 100 面成長の影響で歪が大きくなることわかる。

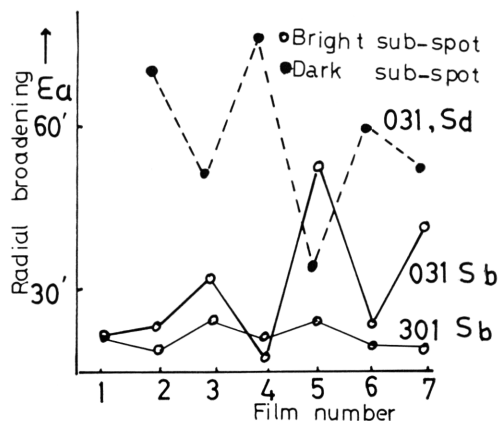


Fig. 3 Local distribution of the radial broadening

(iii) Fig. 4 によれば, (301) S_b sub-spot の半径方向の拡がりには $P_4 \angle P_3 \angle P_1 \angle P_2$ の順になっており, (i) の結果とは逆であり, (301) 面においては (100) 面成長結晶より, (120) 面成長結晶の歪がやや少ない。これは (301) 面が成長方向に近いことと併せて, 今後成長方向と結晶の成長様式との関係を検討する必要があることを示している。

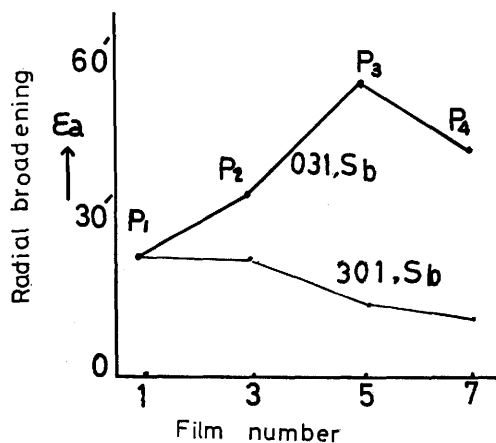


Fig. 4 Radial broadening in subgrains

3・2 その他の sub-spot

前項の結果を基礎として, Fig. 3 の他の sub-spot を検討しよう。

(i) (301) S_b sub-spot を subgrain 上と step 線上とで比較すると, step 線上ではすべての点で著しく歪が小さく, ほぼ subgrain P_1 の S_b sub-spot と同程度である。

特に, 写真 4, 6 におけるこのような結果は step 線部分では, その周囲における結晶成長面とは別個に (100) 面での成長が強くおこることを暗示している。

(ii) (031) S_d sub-spot を subgrain 上と step 線上で比較すると, (i) の結果と逆の傾向を持ち, step 線上で著しく歪が大きくなり, 他方各 subgrain 中では比較的歪が小さい。

(iii) 以上の (i), (ii) をあわせて考えると, step 線上では著しく歪の小さい部分と著しく大きい部分とが共存しており, subgrain 中では結晶中の歪量は step 線上に較べ中程度であり, また, 平均歪のまわりの歪変動も中程度の値である。

3・3 微結晶構造

今回の実験によって得られた Laue 斑点は, 1つの斑点が小さな sub-spot に分裂してあらわれた。ただ

し, 写真 1 のみは分裂がみられなかった。Spot の分裂は subgrain がさらに下部構造 (sub-structure) をもち, それぞれ配向をもついくつかの微結晶 (crystallite) によって構成されている事を示している。また, S_b sub-spot に対応する微結晶は結晶状態が良好であり, S_d sub-spot はかなり乱れた結晶に対応することが考えられる。

(i) 今, $3 \cdot 1$ 及び $3 \cdot 2$ の考察から, 観測された全 spot に対応する微結晶を次の 4 種類に区分して考えることができる。

- F_1 : (100) 面成長の良微結晶
- F_2 : (100) 面成長の不良微結晶
- F_3 : (120) 面成長の良微結晶
- F_4 : (120) 面成長の不良微結晶
- F_5 : 特別な不良結晶

この分類にしたがって, Fig. 3 の各点を整理し, 図

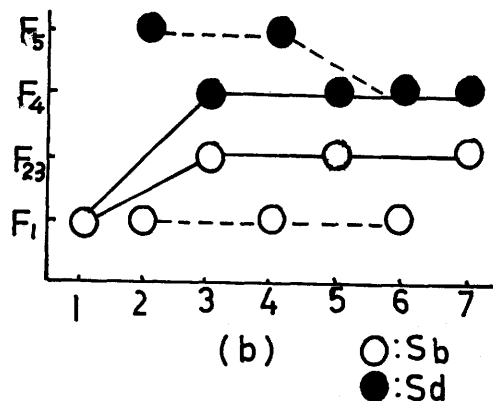
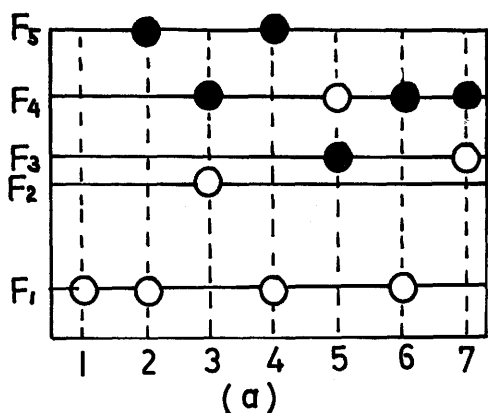


Fig. 5 Classification of sub-spots

に示すと Fig. 5 (a) が得られる。

(ii) ϵ_a の測定結果の精度があまり良くないことを考慮すれば、(100) 不良結晶と (120) 良結晶とにおける ϵ_a の値を無視するほうが良いと思われ、実際の写真3の S_b と写真5の S_d とでは ϵ_a の値は非常に近い。したがって以下では両者を区別しないで F_{23} として考える。

(iii) Subgrain 上と step 線上の spot を区別してあらわしたものが Fig. 5 (b) である。これによれば、step 線部においては、特に乱れた微結晶と歪の極めて小さい微結晶が存在するが、subgrain 部においては S_b , S_d sub-spot の歪の差は小さく、写真1を除き、ほとんどが F_{23} , F_4 である。

(iv) Step 線上に F_1 が現われたのは、step 線部においては歪の大きい微結晶が存在するのと同時に、 $\langle 100 \rangle$ 方向の成長面を持つ理想結晶の成長がおこっているためであると思われる。

以上によって Fig. 3 の各 spot は整理できた。

4 回折面による歪の変化

ここでは、得られた Laue 斑点のより全体的な性質について調べる。(031) spot から (301) spot までの4象限に現われた主な spot について、その半径方向の拡がりについて調べてみる。Fig. 6 (a), (b), (c) はそれぞれ横軸に各 Laue 斑点、縦軸に半径方向の拡がりを長さでとったものである。

4・1 Subgrain 部の明るい sub-spot と歪

Fig. 6 (a) は subgrain 部 S_b sub-spot を示すもので、 P_4 は各面において歪が大きく、 P_2 , P_8 はこれに較べて、歪が小さく、特に (221), (321) においては低い値である。 P_1 は各面ともほぼ歪量は P_4 と P_2 , P_8 の中間値であり、特に面による歪の変動がない。 P_2 , P_8 subgrain の場合特に (221), および (321) において、歪量が少ないことはこの回折面が easy growth の方向に近いためであると思われ興味深い。

4・2 Subgrain 部の暗い sub-spot と歪

Fig. 6 (b) は subgrain 部の S_d sub-spot を示している。これによれば、 P_b , P_4 subgrain の回折面による歪の変化は、(a) の結果のそれぞれと同じ傾向を示している。しかし、 P_2 subgrain は (a) の結果と異った傾向を示し、(a) の P_4 と同様な結果である。これらの諸現象は、成長様式の複雑さを示しており、この解析は今後の問題である。

4・3 Step 線部の暗い sub-spot と歪

Fig. 6 (c) は step 線上の S_d sub-spot を示している。これによれば、step 線2の部分の (031), (131) 付近の歪は極めて大きく、(031)→(301) と移るに従って減少している。これは step 線2付近の結晶は、(100) 面成長において、特に大きな不良配置がおこり、(120) 面に近づくにしたがって良くなっていくことがうかがえる。このことは、成長面と等温面の関係によって得られる結晶の良否が著しく異なるためと思われ、今後検討する。

4・4 成長方向と歪

Fig. 6 (a), (b) において P_1 , P_8 , P_4 の値は両者

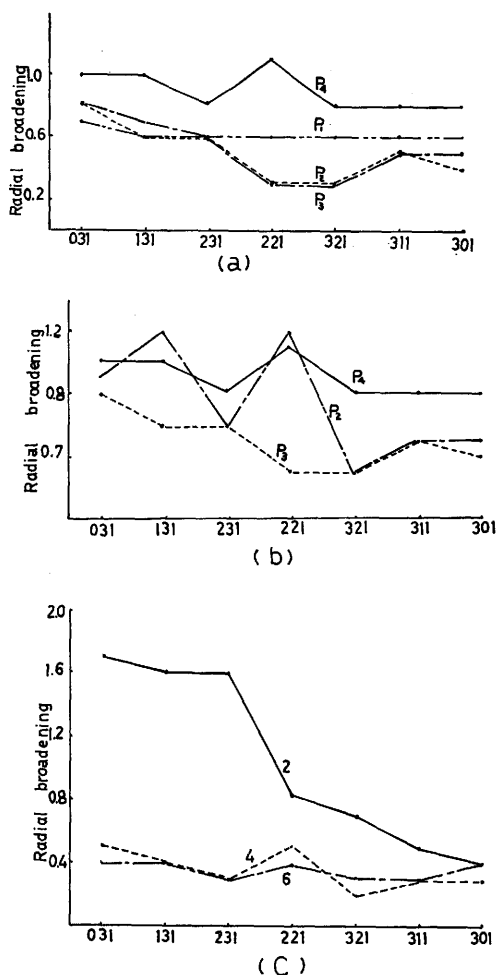


Fig. 6 Variation of the broadening in various diffraction planes.

- (a) Bright subspots for individual subgrains
- (b) Dark subspots for individual subgrains.
- (c) Dark subspots in neighbor of the step lines.

において類似した特性を示すが P_2 は両者において非常に特性が異っている。他方 (c) においては写真 2 の場合が変化がはげしい。したがって写真 2 及び 3 の付近で特に複雑な結晶成長がおこっていることが指摘され、これはちょうど step 線の方向、すなわち、結晶成長方向が $\langle 100 \rangle$ から $\langle 120 \rangle$ 方向に移る部分であり、X線ラウエ法測定が結晶成長の研究に非常に有効であることを示している。

5 結 語

熔融 KCl をするつば内でやや早く冷却して得られた単結晶の内部構造をしらべるために、透過 Laue 法により、その X 線観察を行なった結果、次のことがわかった。

(i) Laue spot はそれぞれ 1 個の spot が複数に分裂して現われ、微結晶構造を持っている。

(ii) (031) spot に限定して得られた写真を観察した結果、次の 3 点が見出された。(a) 各 subgrain の結晶状態は、 $P_1 \angle P_2 \angle P_4 \angle P_3$ の順になっており、(100) 面に平行な結晶成長面を持つ P_1 、 P_2 は (120) 面に平行な成長面を持つ P_3 、 P_4 よりもよい結晶である。(b) Step 線付近では結晶構造が複雑となるから、結晶性の悪いものが観察されるという予想に対して、実際には、結晶性の非常に悪い微結晶と、非常に

良い微結晶とが共存するという興味ある結果が得られた。このことから、step 線付近では周囲の結晶の成長方向と無関係に $\langle 100 \rangle$ 方向の結晶成長がおこっていることを指示していると思われる。(c) 各種の微結晶を成長方向と歪量によって整理して、Fig. 5 のように特徴づけることができた。

(iii) 回折面による歪の変化を調べるため、さらに (031), (131), (231), (221), (321), (311), (301) spot を調べた。この結果、 P_1 以外の subgrain 部においては、(221) において共に結晶が良くなっている事が注目され、これはこの面が easy growth の方向に近いことにも関係があると思われる興味深い。また、結晶の成長方向が変化する部分では複雑な構造の結晶が得られることを確認した。

以上の結果は単結晶中でも複雑な結晶成長がおこり、それを X 線的に研究すればかなり系統づけられることを示した。これは今後多結晶の構造を研究するときの基礎資料としても重要であり、一層議論されねばならない。

参 考 文 献

- 1) 中峠哲朗：福井大工報，18 (1970)，232
- 2) 中峠哲朗，坂手克土：応用物理，40 (1971) 952
(昭和47年4月15日受理)